

**RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

Publication number: JP5002267

Publication date: 1993-01-08

Inventor: MIYASHITA SATOSHI; ISAMOTO YOSHITSUGU;  
MIURA TAKAO

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: G03F7/022; H01L21/027; G03F7/022; H01L21/02;  
(IPC1-7): G03F7/022; H01L21/027

- European:

Application number: JP19910199889 19910716

Priority number(s): JP19910199889 19910716; JP19910078310 19910319

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP5002267**

PURPOSE: To provide a radiation sensitive resin compd. which gives high resolution, good developing property, excellent focus allowance and pattern forming property, and from which a positive resist excellent in storage stability can be obtid. CONSTITUTION: The radiation sensitive resin compd. contains an alkali-soluble novolac resin, 1,2-quinonediazide compd. and a solvent. The solvent has a structure expressed by formula I. In formula I, R<1> and R<2> are alkyl groups of 1-3 carbon number, Y is an alkylene group of single bond or 1-3 carbon number.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-2267

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 F 7/022  
H 0 1 L 21/027

識別記号 庁内整理番号  
7124-2H  
7352-4M

F I  
H 0 1 L 21/30

技術表示箇所  
3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全14頁)

(21) 出願番号 特願平3-199889

(22) 出願日 平成3年(1991)7月16日

(31) 優先権主張番号 特願平3-78310

(32) 優先日 平3(1991)3月19日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 宮下 聰

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 三浦 孝夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

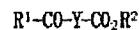
(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状に優れ、しかも保存安定性に優れたポジ型レジストを得ることができる感放射線性樹脂組成物を提供する。

\*



... [1]

\* 【構成】アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1,2-キノンジアジド化合物および溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物において、該溶剤が下記一般式(1)

【化1】

ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数1~3のアルキル基を表わし、Yは単結合

または炭素数1~3のアルキレン基を表わす、

で表わされる構造を有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1, 2-キノンジアジド化合物および溶剤を含有する感放射線\*  
 $R^1-CO-Y-CO_2R^2$

\*性樹脂組成物において、該溶剤が下記一般式 (I)

## 【化1】

... [I]

ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基を表わし、Yは単結合  
 または炭素数1～3のアルキレン基を表わす、

で表わされる構造を有することを特徴とする感放射線性 10※てきた。この様な状況において、高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状に優れ、しかも保存安定性に優れたポジ型レジストに対する要求は、非常に強い。

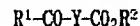
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感放射線性樹脂組成物に関する、詳しく述べては紫外線、遠赤外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線、プロトンビームなどの放射線に感応する高集積回路を作製する為のポジ型レジストに関し、さらに詳しく述べてはi線(365 nmの紫外線光)およびg線(436 nmの紫外線光)に感応する高集積回路を作製するためのポジ型レジストとして好適 20な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポジ型レジストは高解像度のレジストパターンが得られるので、集積回路の製造において多く用いられている。ところで、半導体技術の進歩に伴い、ますます、高集積化、すなわち、微細化が進み今や0.5 μmからそれ以下のサブミクロンの解像度が必要になつ※



... [I]

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状に優れ、しかも保存安定性に優れたポジ型レジストを得ることができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂、1, 2-キノンジアジド化合物および溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物において、該溶剤が下記一般式 (I)

## 【0005】

## 【化2】

ここで、 $R^1$ および $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基を表わし、Yは単結合  
 または炭素数1～3のアルキレン基を表わす、

【0006】で表わされる構造を有することを特徴とする。

【0007】本発明の感放射線性組成物(以下単に「組成物」という)は、溶剤として、上記一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤を含有する。一般式(I)中R1およびR2は同一もしくは異なり炭素数1～3のアルキル基を表わす。かかるアルキル基はメチル基、エチル基、n-プロピル基またはi-ブロピル基のいずれかである。またYは単結合または炭素数1～3のアルキレン基である。かかるアルキレン基はメチレン基、1, 1-エチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-ブロピレン基、1, 2-ブロピレン基、1, 1-ブロピレン基または2, 2-ブロピレン基である。

【0008】一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤としては、例えば、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソソブ

タン酸エチル等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、ビルビン酸エチル、アセト酢酸メチルおよびアセト酢酸エチルが好ましい。

【0009】一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤は単独で用いることもできるが、他の溶剤と混合して用いることもできる。他の溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類; メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類; ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコール類; プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類; トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類; メチル

3

エチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、メチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシプロピルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシプロピルチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができる。

【0010】さらにベンジルエチルエーテル、ジヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらの溶剤は1種または2種類以上使用してもよい。

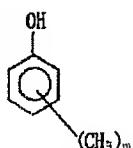
【0011】本発明においては、これら溶剤の全量のうち、一般式(I)で表わされる構造を有する溶剤の占める割合は50%以上が好ましい。一般式(I)で表わさ\*

4

【0012】本発明の組成物においては、前期アルカリ可溶性ノボラック樹脂としては、好ましくはm-クレゾール、p-クレゾールまたは一般式(A)で表わされるフェノール類をアルデヒド類と重縮合させたノボラック樹脂が使用される。m-クレゾールとp-クレゾールと下記一般式(A)

[0.0.1.31]

10 [4k3]



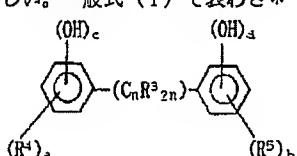
112 (A)

ここで $m$ は2または3である、

【0014】で表わされるフェノール類を、添付図面の図1の点A、B、C、DおよびEで囲まれた斜線部分、好ましくは点F、B、C、GおよびHで囲まれた部分に示した割合（モル比）で用い、これらをアルデヒド類と重結合させた樹脂（以下、単に「樹脂A」という）あるいはかかる樹脂A 60重量部以上と下記一般式（B）

[0015]

【化4】



(B)

ここで、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルコキシ基、芳香環を1～2個有し且つ置換基を有していてもよい芳香族基を表わし、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ および $n$ は同一もしくは異なり、0～3の整数である。但し $c+d=1\sim 4$ である。

【0016】で表わされる化合物B40重量以下との混合物、好ましくは樹脂A60～95重量部と化合物B40～5重量部との混合物、さらに好ましくは樹脂A70～95重量部と化合物B30～5重量部との混合物が使用される。

【0017】一般式(A)で表わされるフェノール類(以下、単に「フェノール類A」という)としては、例えば2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。これらのフェノール類は2種以上混合して使用する。

こともできる。

【0018】m-クレゾールの使用割合が20モル%未満では、現像性および保存安定性が悪化し易く、95モル%を越えるとパターン形状、解像度が悪化し易くなる。p-クレゾールの使用割合が60モル%を越えると解像度、パターン形状、現像性が悪化し易くなる。フェノール類Aの使用割合が80モル%を越えると現像性、保存安定性が悪化し易くなる。

【0019】一般式(B)で表わされる化合物B(以下、単に「化合物B」という)としては、例えば以下の構造式で表わされる化合物を使用することができる。化合物Bは、2種以上混合して使用することもできる。

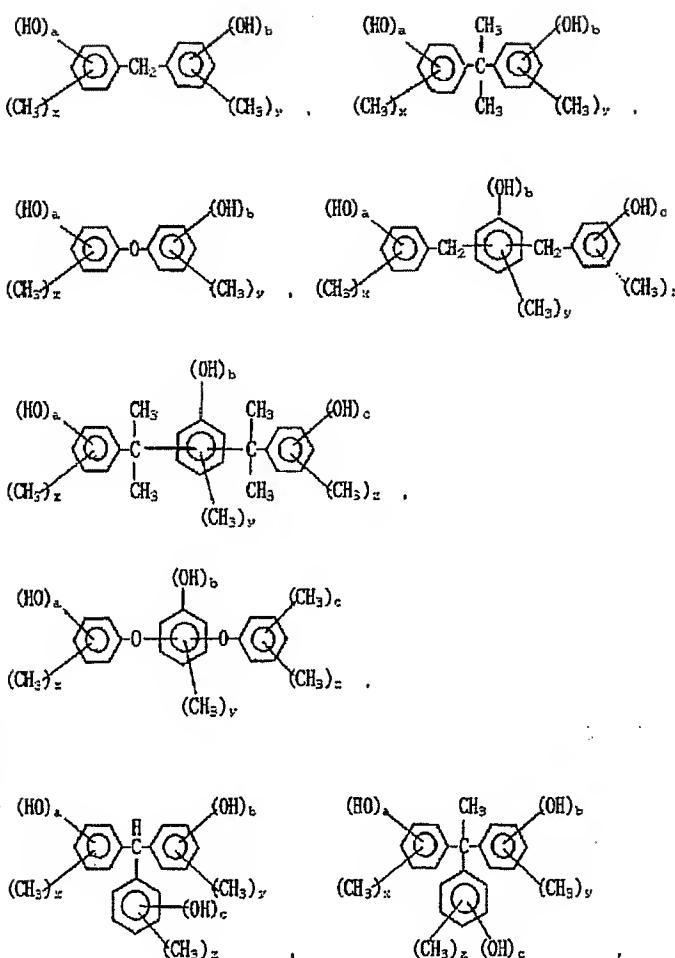
50 [0020]

(4)

5

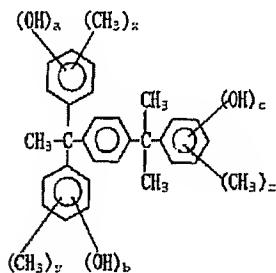
6

【化5】



【0021】

【化6】



上記式中において、a, b および c は各々 0~3 であり（ただし、すべてが 0 ではあり得ない）そして x, y および z は各々 0~3 である（但し、(a+x)、(b+y) および (c+z) はいずれも 4 を超えない）。

【0022】 化合物Bのうち、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1-(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,1-トリ(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,

ス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,

7

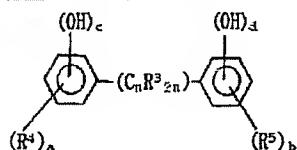
—ビス(2-ヒドロキシフェニル)－1－(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)－1－(2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)－1－[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)－1-フェニルエタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)－1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)－1-フェニルメタン<sup>10</sup>、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)－1-フェニルメタン等が好ましい。

【0023】樹脂Aと化合物Bとを混合して使用する場合に、樹脂Aの使用割合が60重量部未満では、現像性、フォーカス許容性、保存安定性が悪化し易く、95重量部を越えると、解像度、パターン形状が悪化し易くなる。化合物Bの使用割合が5重量部未満では、解像度、パターン形状が悪化し易く、40重量部を越えると、現像性、フォーカス許容性、保存安定性が悪化し易くなる。

【0024】樹脂Aの重縮合に使用されるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラル、アセトアルデヒド等を挙げることができ、これらのアルデヒド類のうち、特にホルムアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド類は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。アルデヒド類の使用割合は、m-クレゾールとp-クレゾールとフェノール類Aの総量1モルに対し、0.7～3モルが好ましく、より好ましくは0.75～1.3モルである。

【0025】前記重縮合反応に用いられる酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、辛酸、シウウ酸、酢酸等を挙げることができる。

【0026】本重縮合においては、通常、反応媒質としては水が用いられ、この場合、酸性触媒の使用量は、通常、m-クレゾールとp-クレゾールとフェノール類Aの総量1モルに対し、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルである。また、反応媒質として親水性溶媒を使用する場合の酸性触媒の使用量は、通常、m-クレゾールとp-クレゾールとフェノール類Aの総量1モルに対し、 $1 \times 10^{-5}$



8

-4～5モルである。

【0027】ここで、親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、または、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類等が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当たり、20～1000重量部である。

【0028】重縮合の反応温度は、反応原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常、10～200℃、好ましくは、70～130℃である。

【0029】また重縮合の方法としては、m-クレゾール、p-クレゾール、フェノール類A、アルデヒド類等を反応の進行と共に加えていく方法等を挙げることができる。

【0030】重縮合終了後、系内に存在する未反応原料、酸性触媒および反応媒質を除去するために、一般的に内温を130～230℃に上昇させ、減圧下、例えば、20～50mmHg程度で揮発分を溜去し、樹脂Aを回収する。また重縮合終了後、樹脂を溶解できる溶媒、例えばメチルアルコール、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン等に反応混合物を溶解し、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の沈殿剤を添加することによって、樹脂Aを析出させ、析出物を分離して回収することもできる。さらに樹脂Aを回収する際、溶媒と沈殿剤の比率を変えることにより、高分子成分や低分子成分を分別することができ、この方法で得た樹脂を使用することもできる。

【0031】このようにして得られる樹脂Aのポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、2,000～20,000であることが好ましく、3,000～15,000であることがさらに好ましい。Mwが20,000を越えると、現像性および感度が低下する傾向がみられ、またMwが2,000以下であると、耐熱性が低下する傾向がみられる。

【0032】本発明の組成物に用いられる1,2-キノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ化合物、例えば上記一般式(B)

【0033】

【化7】

... (B)

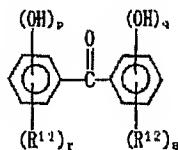
ここで、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、アルコキシ基、芳香環を1～2個有し且つ置換基を有していてよい芳香族基を表わし、a、b、c、dおよびnは同一もしくは異なり、0～3の整数である。但しc+d=1～4である。

9

【0034】で表わされる化合物B、下記一般式(C)

【0035】

\*



10

\*【化8】

\*

... (C)

ここで、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素  
数1~3のアルキル基またはアルコキシ基を表わし、p、q、rおよびs  
は0~5の整数である。但し  $p+q=2\sim6$ 、 $r+s=0\sim5$ である。

【0036】で表わされる化合物Cまたはヒドロキシフ  
ラパン系化合物と1,2-ナフトキノンジアジド-4ま  
たは5-スルホン酸クロリドとの縮合物を用いること  
ができる。具体的には、以下の化合物を挙げることができ  
る。

【0037】1,1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)  
メタン、1-(2-ヒドロキシフェニル)-1-(4-  
ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒド  
ロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ  
フェニル)プロパン、1,1,1-トリス(2-ヒドロキ  
シフェニル)メタン、1,1-ビス(2-ヒドロキシフェ  
ニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,  
1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(2-ヒド  
ロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒド  
ロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(2-ヒド  
ロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2-ヒドロキ  
シフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタ  
ン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-※

\* (2-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス  
(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-  
ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-(4-ヒド  
ロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エタ  
ン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,  
4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、3'-メ  
トキシ-2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェ  
ノン、2,4,4-トリメチル-2',4',7-トリヒド  
ロキシ-2-フェニルフラパン等の1,2-ナフトキノ  
ン-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノ  
ンジアジド-5-スルホン酸エステル。

【0038】これらの1,2-キノンジアジド化合物は  
1種単独でまたは2種以上混合して用いられる。なお  
1,2-キノンジアジドのエステル化率は50モル%~  
100モル%が好ましい。なお、エステル化率は下記式  
(1)から算出される。

【0039】

【式1】

$$\text{エステル化率} (\%) = \frac{1,2-\text{キノンジアジドスルホニル基のモル数}}{\text{ヒドロキシ化合物のエステル化前のヒドロキシ基のモル数}} \times 100$$

【0040】1,2-キノンジアジド化合物の配合量  
は、樹脂Aと化合物Bとの総量100重量部に対して、  
5~75重量部であり、好ましくは10~50重量部で  
ある。1,2-キノンジアジド化合物の配合量が少なすぎると、放射線照射部と放射線未照射部とのアルカリ水  
溶液からなる現像度に対する溶解性に差をつけにくく、  
パターニングが困難となり、また配合量が多すぎると、  
短時間の放射線照射では加えた1,2-キノンジアジド  
化合物の全てを分解することが出来ずアルカリ水溶液か  
らなる現像液による現像が困難となる。

【0041】本発明の組成物は、樹脂A、化合物B、  
1,2-キノンジアジドを前記一般式(I)で表わされ  
る構造を有する溶剤を含む溶剤に溶解させることにより  
得ることができる。

【0042】本発明の組成物には、放射線に対する感度  
を向上させるために増感剤を配合することもできる。こ  
50

れらの増感剤としては、例えば、2H-ピリドー(3,  
2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、  
10H-ピリドー(3,2-b)-(1,4)-ベンゾチ  
アジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツ  
ール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリ  
アゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられ  
る。これらの増感剤の配合量は、1,2-キノンジアジ  
ド化合物100重量部に対して通常50重量部以下である。

【0043】また本発明の組成物には、塗布性、例えば  
ストリエーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現  
像性を改良するために界面活性剤を配合することもでき  
る。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラ  
ウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテ  
ル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエ  
チレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレ

11

ンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成社製）、メガファックF1711、F172、F173（大日本インキ社製）、フローラードFC430、FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（旭硝子社製）、オルガノシロキサンポリマーK341（信越化学工業社製）アクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業社製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当たり、通常、2重量%以下である。

【0044】さらに本発明の組成物には、放射線照射部を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするための染料、例えば1,7-ビス（3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル）-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン等のβ-ジケトン構造を有する染料、5-ヒドロキシ-4-（4-メトキシフェニルアゾ）-3-メチル-1-フェニルビラソール等のビラソールまたはイミダゾール構造を有する染料や顔料および接着性を改良するための接着助剤を配合することもできる。

【0045】また本発明の組成物には、必要に応じて保存安定剤、消泡剤等も配合することができる。

【0046】本発明の組成物をシリコンウェーハ等の基板に塗布する方法としては、前記樹脂A、化合物B、1,2-キノンジアジド化合物および一般式（I）で表わされる構造を有する溶剤、並びに各種配合剤の所定量を、例えば固形分濃度が20～40重量%となるように溶解させ、例えば、孔径0.2μm程度のフィルターで濾過した後、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等により塗布する方法があげられる。

【0047】本発明の組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一級アミン類、ジエチルアミン、ジエチルアミン等の第二級アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩またはピロール、ピペリシン、1,8-ジアザビシクロ-（5.4.0）-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-（4.3.0）-5-ノナン等の環状アミン類を溶解してなるアルカリ水溶液が使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

10

20

30

40

50

12

【0048】また本発明の組成物をポジ型レジストとして使用するときの効果をより高めるために、シリコンウェーハ上に本発明の組成物を塗布し、プレベークおよび露光を行った後、70～140℃で加熱してから現像することができ、さらに70～140℃で加熱しながら、紫外線を照射することもできる。

【0049】

【実施例】以下、本発明を合成例および実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの合成例および実施例に制約されるものではない。

【0050】実施例中のMwの測定およびレジスト性能の評価は下記の方法によって行なった。

【0051】Mw：東洋ソーダ社製GPCカラム（G2000H<sub>6</sub> 2本、G3000H<sub>6</sub> 1本、G4000H<sub>6</sub> 1本）を用い、流量1.5ml／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0052】感度：ニコン製-NSR1755G7A縮小投影露光機（レンズの開口係数：0.54、g線露光機）またはNSR150516A縮小投影露光機（レンズの開口係数：0.45、i線露光機）にて露光時間を変化させて、露光を行ない、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液を用い25℃で60秒間現像し水でリーンスした後、乾燥してウエハー上にレジストパターンを形成させ、0.6μmのライン・アンド・スペースパターン（1対1）を、1対1の線幅で形成する露光時間（以下、「最適露光時間」または「感度」と称する）を求めた。

【0053】解像度：最適露光時間において、解像している最小のレジストパターンの寸法を調べた。

現像性：スカムや現像残りを調べた。

パターン形状：最適露光時間におけるレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べた。添付図面の図2にパターン形状の良し悪しを模式的に示した。

【0054】フォーカス許容性：最適露光時間で焦点深度を変化させて、露光を行ない、次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.4重量%水溶液を用いて25℃で60秒間現像し水でリーンスした後、乾燥してウエハー上にレジストパターンを形成させ、NSR1755G7A縮小投影露光機を使用の場合は、0.6μmのライン・アンド・スペースパターン（1対1）の断面形状を、NSR150516A縮小投影露光機を使用の場合は、0.5μmのライン・アンド・スペースパターン（1対1）のレジストパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で調べた。レジストパターンの線幅が、最適焦点深度（焦点深度を変化させないで形成させたレジストパターンの線幅を意味する。）におけるレジストパターンの線幅に対し、±0.02μm以内となる範囲をフォーカス許容性とした。

13

【0055】保存安定性：自動微粒子計測器（H I A C R O Y C O 微粒子計測器）にて、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する微粒子の数が5個/ $\text{m}^3$ になるように濾過して得た感放射線性樹脂組成物を $35^\circ\text{C}$ に維持した恒温槽に入れ3か月間保存した後、再び自動微粒子計測器に\*

m-クレゾール  
3, 5-キシレノール  
37重量%ホルムアルデヒド水溶液（ホルマリン）

シュウ酸・2水和物

を仕込み、セバラブルフラスコを油浴に浸し、内温を $100^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら35分間、重縮合を行った※

m-クレゾール  
3, 5-キシレノール

を加え、さらに120分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を $180^\circ\text{C}$ まで上げ、同時に反応容器内の圧力を $30 \sim 40 \text{ mmHg}$ まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、3, 5-キシレノールを除去した。次いで、溶融した樹脂を室温に戻して回収した。この樹脂を、エチル 20 セロソルブアセテートに固形分が20重量%となるよう★

m-クレゾール  
2, 3, 5-トリメチルフェノール  
ホルマリン  
シュウ酸・2水和物

を仕込み、セバラブルフラスコを油浴に浸し、内温を $100^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら60分間、重縮合を行った☆

m-クレゾール  
2, 3, 5-トリメチルフェノール

を加え、さらに120分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を $180^\circ\text{C}$ まで上げ、同時に反応容器内の圧力を $30 \sim 40 \text{ mmHg}$ まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、2, 3, 5-トリメチルフェノールを除去した。次◆

m-クレゾール  
p-クレゾール  
3, 5-キシレノール  
ホルマリン  
シュウ酸・2水和物

を仕込み、セバラブルフラスコを油浴に浸し、内温を $100^\circ\text{C}$ に保ち、攪拌しながら60分間、重縮合を行った\*

m-クレゾール  
3, 5-キシレノール

を加え、さらに120分間重縮合を行ない、樹脂を合成した。反応後、油浴の温度を $180^\circ\text{C}$ まで上げ、同時に反応器内の圧力を $30 \sim 40 \text{ mmHg}$ まで減圧し、水、シュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、p-クレゾール、3, 5-キシレノールを除去し

m-クレゾール  
p-クレゾール

14

\*で、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有する微粒子の数（個/ $\text{m}^3$ ）を測定した。

【0056】合成例1

攪拌機、冷却管および温度計を装着したセバラブルフラスコに、

27.0 g (0.250モル)

52.2 g (0.427モル)

130.3 g (1.605モル) および

0.731 g (0.00580モル)

※後

108.0 g (0.999モル)

13.1 g (0.107モル)

★溶解したのち、この樹脂溶液の重量に対し、2倍量のメタノールおよび等量の水を加えて、攪拌放置した。2層に分離したのち、樹脂溶液（下層）を取り出し、濃縮・脱水・乾燥して樹脂Aを回収した（以下、この樹脂を「樹脂A（1）」と称する）。

【0057】合成例2

合成例1と同様なセバラブルフラスコに、

104.0 g (0.962モル)

14.0 g (0.103モル)

125.3 g (1.544モル)

1.558 g (0.0120モル)

☆後、

26.0 g (0.240モル)

56.1 g (0.412モル)

30◆いで、合成例1と同じ操作を繰り返し、樹脂Aを回収した（以下、この樹脂を「樹脂A（2）」と称する）。

【0058】合成例3

合成例1と同様なセバラブルフラスコに、

19.3 g (0.178モル)

38.5 g (0.356モル)

52.2 g (0.428モル)

137.3 g (1.693モル) および

0.731 g (0.00580モル)

40\*後、

77.0 g (0.713モル)

13.0 g (0.107モル)

た。次いで、合成例1と同じ操作を繰り返し、樹脂Aを回収した（以下、この樹脂を「樹脂A（3）」と称する）。

【0059】合成例4

合成例1と同様なセバラブルフラスコに、

45.0 g (0.416モル)

110.0 g (1.172モル)

15

ホルマリン  
シュウ酸・2水和物  
を仕込み、セバラブルフラスコを油浴に浸し、内温を1  
00℃に保ち、攪拌しながら90分間、重結合を行った\*

m-クレゾール

を加え、さらに90分間重結合を行ない、樹脂を合成し  
た。反応後、油浴の温度を180℃まで上げ、同時に反  
応器内の圧力を30~40mmHgまで減圧し、水、シ  
ュウ酸、未反応のホルムアルデヒド、m-クレゾール、※

樹脂A (1)

化合物B (1)

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン

(以下、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-

フェニルエタンを化合物B (1)と略す) 20 g

化合物C (1) (1,2-キノンジアジド化合物)

ポリフロー-N o. 90

ピルビン酸エチル

80 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブラン  
フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。  
得られた溶液をシリコン酸化膜を有するシリコンウエハ  
一面上に塗布した後、ホットプレート上で90℃にて2分  
間プレーベークして厚さ1.2μmのレジスト膜を形成★

★し、露光し、次いで、110℃にて1分間ペークし、現  
像してレジストパターンを形成した。このレジストパタ  
ーンを走査型電子顕微鏡で観察した。結果を表1に示  
す。

【0060】実施例1

樹脂A (2)

化合物B (2)

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-

(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]

エタン(以下、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-

[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)

フェニル]エタンを化合物B (2)と略す) 20 g

化合物C (2) (1,2-キノンジアジド化合物)

ポリフロー-N o. 90

ピルビン酸エチル

80 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブラン  
フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。  
得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性☆

☆能を試験した。結果を表1に示す。

【0061】実施例2

樹脂A (3)

化合物B (3)

1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

(以下、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

を化合物B (3)と略す) 20 g

化合物C (2) (1,2-キノンジアジド化合物)

ポリフロー-N o. 90

ピルビン酸エチル

80 g

20 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブラン  
フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。  
得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性

能を試験した。結果を表1に示す。

【0062】実施例3

樹脂A (2)

化合物B (2)

化合物C (3) (1,2-キノンジアジド化合物)

ポリフロー-N o. 90

80 g

20 g

30 g

0.02 g

17

ビルビン酸エチル

を混合し、溶解させた後、孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブラン \*能を試験した。結果を表1に示す。

フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。

得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性\*

樹脂A (4)	80 g
化合物B (1)	20 g
化合物C (3) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローN o. 90	0.02 g
ビルビン酸エチル	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブラン 10 能を試験した。結果を表1に示す。

フィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。

得られた溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性

18

334 g

【0064】実施例5

【0065】

【表1】

表1 レジスト性能の試験結果

	樹脂A 種類 添加量 (重量部)	化合物B 種類 添加量 (重量部)	化合物C 種類 添加量 (重量部)	溶剤D 種類 添加量 (重量部)	界面活性剤 種類 添加量 (重量部)	レジスト性能試験結果				
						照射光 波長 nm	屈度 msec	解像度 μm	現像性 の形状 評定性 μm	バーン フォーカス 保存 安定性 値/ml
実施例1	A (1) [7900] 80	B (1) 20	C (1) 30	E P 33	P F 0.02	E	370	0.40	良好	2.5
実施例2	A (2) [8100] 80	B (2) 20	C (1) 30	E P 33	P F 0.02	E	380	0.40	良好	2.4
実施例3	A (3) [8900] 80	B (3) 20	C (2) 30	E P 33	P F 0.02	I	410	0.36	良好	2.5
実施例4	A (2) [8100] 80	B (2) 20	C (3) 30	E P 33	P F 0.02	I	360	0.36	良好	2.3
実施例5	A (4) [6700] 80	B (1) 20	C (3) 30	E P 33	P F 0.02	I	370	0.38	良好	2.2

実施例1～2はg線(436nm)、実施例3～5はi線(365nm)で露光した。

B (1) : 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ヒドロキシフェニル  
 B (2) : 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)  
 1-メチルエチルエーテルエタジン

B (3) : 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン  
 C (1) : 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン(1モル)と  
 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(3,3モル)との縮合物。  
 C (2) : 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(1モル)と  
 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2モル)との縮合物。

C (3) : 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)  
 1-メチルエチルエーテルエタジン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(2モル)との縮合物。

溶剤D: E Pはビルビン酸エチルの略。

界面活性剤: PF90はポリフロー-No.90(特殊合成樹脂工業社製)の略。

## 【0066】比較例1

樹脂A (1)	8.0 g
化合物B (1)	2.0 g
化合物C (1) (1,2-キノンジアジド化合物)	3.0 g
ポリフローNo.90	0.02 g
エチルセロソルブアセテート	33.4 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1μmのメンブラン

フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた

溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験

樹脂A (2)	8.0 g
---------	-------

した。結果を表2に示す。

## 【0067】比較例2

21

化合物B (2)	20 g
化合物C (1) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローN o. 90	0.02 g
メチルセロソルブアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1 μmのメンブラン \*した。結果を表2に示す。

フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた 【0068】 比較例3

溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験\*

樹脂A (3)	80 g
化合物B (3)	20 g
化合物C (3) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローN o. 90	0.02 g
3-メトキシプロピルアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1 μmのメンブラン \*した。結果を表2に示す。

フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた 【0069】 比較例4

溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験※

樹脂A (2)	80 g
化合物B (2)	20 g
化合物C (2) (1, 2-キノンジアジド化合物)	30 g
ポリフローN o. 90	0.02 g
3-メチル-3-メトキシプロピルアセテート	334 g

を混合し、溶解させた後、孔径0.1 μmのメンブラン \*した。結果を表2に示す。

フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。得られた 【0070】

溶液を用いて実施例1と同じ方法でレジスト性能を試験 【表2】

表2 レジスト性能の試験結果

	脂肪A	化合物B	化合物C	溶剤D	界面活性剤	レジスト性能試験結果				
	種類 [Mw] 添加量 (重量部)	種類 添加量* (重量部)	種類 添加量* (重量部)	種類 添加量* (重量部)	照射光	屈折 度 msec	解像度 μm	現像性 バターン の形状	フォーカス 許容性 μm	保存 安定性 値/μm
比較例1	A (1) [7900] B (1) 80	C (1) 30	ECA 334	PF 0.02	g	340	0.50	良好	不良	1.5
比較例2	A (2) [8100] B (2) 80	C (1) 30	MCA 334	PF 0.02	g	370	0.55	良好	良好	1.5
比較例3	A (3) [8900] B (3) 80	C (3) 30	MPA 334	PF 0.02	i	400	0.45	不良	良好	1.5
比較例4	A (2) [8100] B (2) 80	C (2) 30	MBA 334	PF 0.02	i	350	0.45	不良	良好	1.5

比較例1～2はE線(436nm)、比較例3～4はI線(365nm)で露光した。  
B (1)、B (2)、B (3)、C (1)、C (2)、C (3)、溶剤Dおよび界面活性剤は表1と同じ。

## 【0071】

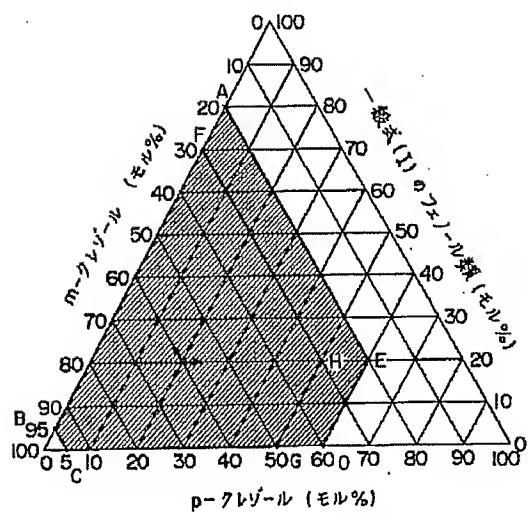
【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、高解像度で現像性が良好で、かつフォーカス許容性とパターン形状にすぐれ、しかも保存安定性に優れたポジ型ホトレジストに好適である。

## 40 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂の好ましい組成割合を示している。

【図2】 レジストパターンの断面形状の模式図である。

【図1】



【図2】

